

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-114486

(43)Date of publication of application : 07.05.1993

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

(21)Application number : 03-242691

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1991

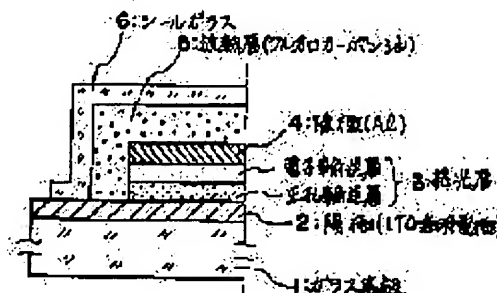
(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKEHITO
OTA MASABUMI
ONUMA TERUYUKI
SAKON HIROTA
TAKAHASHI TOSHIHIKO

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the luminous state of high brightness to be kept for a long time by constituting the radiation layer of an electroluminescent element of a fluorocarbon oil sealed layer.

CONSTITUTION: An anode 2 formed with a thin oxide film is provided on a glass substrate 1, and a luminous layer 3 comprising a combination of a hole transport compound and an electron transport compound is formed on the anode 2. In addition, a cathode 4 is formed on the layer 3, using an alloy of Mg, Al or the like. Also, a radiation layer 5 is provided on the cathode 4, and the outside thereof is covered with a seal glass layer 6. Then, cooling media are sealed inside the layer 6. Fluorocarbon oil is used as a material of the layer 5. This oil has a heat transfer rate two times as large as that of silicone oil, and the rate is improved by approximately five times, when the air is forcibly supplied to the oil. Also, when a humidity absorption agent such as zeolite and silica gel is sealed in the layer 5, the ingress of moisture from the air can be prevented, and the radiation effect of the layer 5 can be all the more improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-114486

(43) 公開日 平成5年(1993)5月7日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

H05B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数3 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-242691

(22) 出願日 平成3年(1991)8月28日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 山口 岳人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 太田 正文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 大沼 照行

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

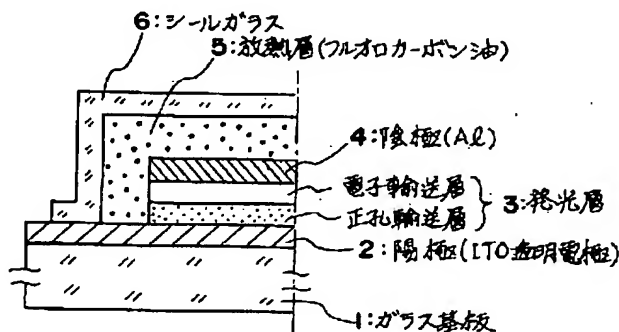
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 発光輝度が高く、種々の発光色相を呈するとともに耐久性に優れた電界発光素子を提供すること。

【構成】 一層または複数層の有機化合物より構成される電界発光素子において、陽極及び陰極上の少なくとも一方にフルオロカーボン油を封入した放熱層を設けた電界発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極及び陰極上の少なくとも一方に放熱層を有し、これらの間に挟持された一層又は複数層の有機層化合物より構成される電界発光素子において、放熱層が、フルオロカーボン油を封入した層であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 2】 放熱層として封入したフルオロカーボン油中に、吸湿剤を混ぜたことを特徴とする請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 3】 発光層は正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との組合せによりなる電界発光層である請求項 1 記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発光性物質からなる発光層を有し、電界を印加することにより電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり、大面積の面状発光体の実現を可能にする電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 電界発光素子ではその発光励起機構の違いから、(1) 発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性電界発光素子と、(2) 電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光体を励起し、直流電界で作動するキャリア注入型電界発光素子の二つに分けられる。

(1) の真性電界発光型の発光素子は、一般に ZnS に Mn 、 Cu などを添加した無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に 200V 以上の高い交流電界を必要とすること、製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不十分であるなどの問題点を有する。

(2) のキャリア注入型電界発光素子は発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになってから高輝度のものが得られるようになった。たとえば特開昭 59-194393、米国特許 4,539,507、特開昭 63-295695、米国特許 4,720,432 及び特開昭 63-264692 には、陽極、有機質正孔注入輸送体、有機質電子注入性発光体及び陰極からなる電界発光素子が開示されており、これらに使用される材料としては、例えば有機質正孔注入輸送用材料として芳香族第三級アミンが、また有機質電子注入性発光材料としてアルミニウムトリソキシシ等が代表的な例として挙げられている。

【0003】 また *Jpn. Journal of Applied Physics*, vol. 27, p713-715 には陽極、有機質正孔輸送層、発光層、有機質電子輸送層、及び陰極から成る電界発光素子が報告されており、これらに使用される材料としては、有機質正孔輸送材料として N 、 N' -ジフェニル- N 、 N' -ビス

(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンが、また有機質電子輸送材料として、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾールが、また発光材料としてはフタロペリノンが例示されている。これらの例は有機化合物を正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料として用いるためには、これらの有機化合物の各種特性を探索し、かかる特性を効果的に組み合わせて電界発光素子とする必要性を意味し、換言すれば広い範囲の有機化合物の研究開発が必要であることを示している。さらに上記例を含め、有機化合物を発光体とするキャリア注入型電界発光素子はその研究の歴史も浅く、いまだその材料研究やデバイス化への研究が十分になされているとは言えない。現状では更なる輝度の向上、フルカラーディスプレイへの対応を考えた場合の青、緑、及び赤の発光色相を精密に選択できるための発光波長の多様化あるいは耐久性の向上など、多くの課題を抱えているのが実情である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は発光輝度が高く、種々の発光色相を呈するとともに、耐久性に優れた電界発光素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、従来の電界発光素子の短寿命の原因は電流を印加した際に発生する熱、空気中の水分が有機質電子輸送層、有機質正孔輸送層の結晶化、膜の剥離を促進する事が原因である事を見出した。

【0006】 本発明者らは、上記課題を解決するために陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される電界発光素子において、素子の放熱を促進するために放熱層としてフルオロカーボン油を封入した層を構成する素子の特徴とする電界発光素子が、上記課題に対して有効であることを見出した。さらに、空気中の水分の混入を防止するために放熱層として封入したフルオロカーボン油中に、吸湿剤を混ぜた電界発光素子が上記課題に対してさらに優れた効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明によれば、陽極及び陰極上の少なくとも一方に放熱層を有し、これらの間に挟持された一層又は複数層の有機層化合物より構成される電界発光素子において、放熱層が、フルオロカーボン油を封入した層であることを特徴とする電界発光素子が提供され、また放熱層として封入したフルオロカーボン油中に、吸湿剤を混ぜたことを特徴とする請求項 1 に記載の電界発光素子が提供される。

【0008】 本発明で放熱層に使用するフルオロカーボン油は、熱伝達性が約 $0.00017 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ (25°C) であって、シリコン油の 2 倍の熱伝達性を示し、さらに強制送風すると熱伝達性が約 5 倍

向上する性質をもつ極めて熱伝達性に優れた化合物である。更に、該フルオロカーボン油は、優れた熱安定性と化学的不活性を示し、電極あるいは有機化合物を侵することがなく、フルオロカーボン油自身もこれらの材料に対して安定である。また、フルオロカーボン油の絶縁耐力は、2.54mmgapあたり35kV以上と極めて大きいので、優れた電氣的絶縁性を示す。このため、電界発光素子の放熱層としてフルオロカーボン油を使用することは素子の放熱を促進する上で、極めて有効である。

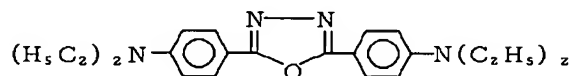
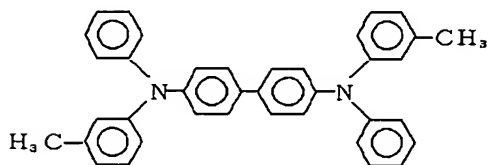
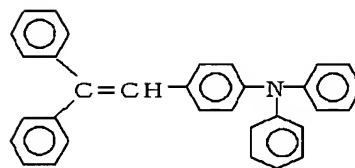
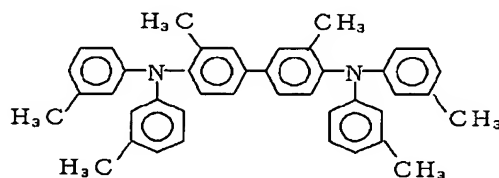
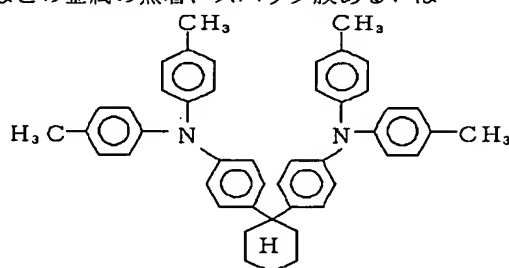
【0009】以下、図面に沿って本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の代表的な電界発光素子の模式断面図である。1は、ガラス基板ないしは合成樹脂基板であり、2は基板上に形成された陽極である。2は金、白金、パラジウムなどの金属の蒸着、スパッタ膜あるいは

スズ、インジウムスズの酸化薄膜(ITO)等で形成され、発光を取り出すため、400nm以上の波長領域で透明であることが望ましい。3は正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との組合せによりなる発光層である。

【0010】正孔輸送能を有する電子供与性有機化合物としては、ポリビニルカルバゾールのような正孔輸送能に優れた高分子化合物や正孔輸送能に優れた低分子化合物が挙げられる。低分子化合物の例としては、トリフェニルアミン類、スチルベン誘導体類、オキサジアゾール類等が挙げられ、その具体例としては、例えば以下のようものが例示される。

【0011】

【表1】

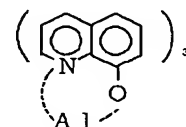
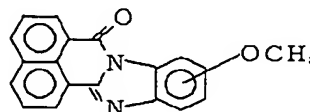
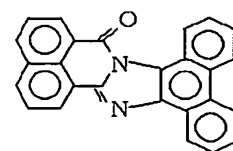
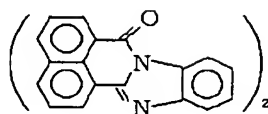


【0012】発光性有機化合物としては、電子輸送性または正孔輸送性を持ち、固体状態で強い蛍光を発する物質を用いる。電子輸送性の物質としては例えば、ペリノン誘導体、キノリン錯体誘導体が挙げられるが、その具体例としては次のような物質等を挙げることができる。

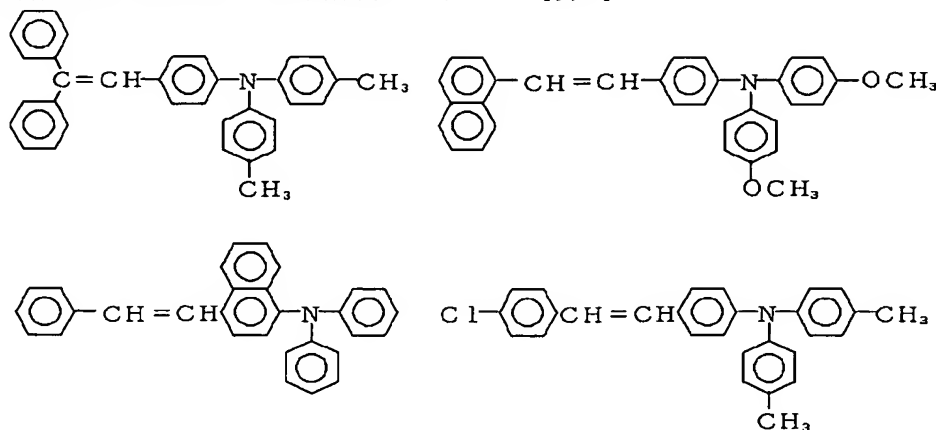
【0013】

【表2】

40



【0014】正孔輸送性の物質としては例えば、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体が挙げられるが、その具体例として



は次のような物質等を挙げるができる。

【0015】

【表3】

【0016】発光層は、正孔輸送性、電子輸送性、発光特性を有する化合物を各々単独で用いた単層、あるいは正孔輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物の組合せによりなる多層で形成されていてもよい。4は陰極であり、金属の真空蒸着により前記発光層上に形成されるが、その材質としては真空蒸着可能なあらゆる金属が使用され得るが、仕事関数が小さい金属、特にMg、Al、Ag、In、Sn、Pb、Mn、あるいはこれらの合金が用いることが望ましい。

【0017】5は放熱層でその外側を6のシールガラスで覆い冷却溶媒を封入することにより構成される。放熱層の材料としては、前記したようにフルオロカーボン油が用いられ、素子の昇温を防いでいる。5の放熱層中に更にゼオライト、シリカゲル等の吸湿剤を封入しておくことで空気中からの水分の進入を防ぐことができるので、その効果がより一層発揮される。なお、図1では、放熱層はガラス基板の一方だけに設けられているが、図2のように両側に放熱層を設けてもよい。この場合吸湿剤は発光の妨げとならないように、透明電極と反対側の層に混ぜておくことが望ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

ガラス基板上に大きさ3mm×3mm、厚さ1000Åの酸化スズインジウム(ITO)による陽極を形成し、その上に正孔輸送層として1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサン500Åと電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム500Å、アルミニウムからなる陰極1500Åを真空蒸着によりこの順に積層し素子を作製した。蒸着時の真空度は約 6×10^{-6} torr、基板温度は室温である。このようにして作製した素子を図1の6のようなシールガラスで覆いその中に、フルオロカーボン油と

して、住友スリーエム(株)製フロリナート(商品名)FC-70を封入して、図1に示すような構成の素子を作製した。この素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し、25℃大気中で20Vの電圧を印加したところ、電流密度78.9mA/cm²の電流が素子に流れ、黄緑の明瞭な発光が確認された。この時の初期の輝度は1900cd/m²であった。この条件で連続駆動を行ったところ輝度が50%に低下するまでの時間は、300分間であった。

【0019】実施例2

実施例1において、放熱層溶媒中に150℃で真空乾燥したゼオライトを混ぜた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。このようにして作製した素子に陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し、25℃大気中で20Vの電圧を印加したところ、電流密度79.2mA/cm²の電流が素子に流れ、黄緑の明瞭な発光が確認された。この時の初期の輝度は1920cd/m²であった。次に、素子を25℃、飽和水蒸気下に10日間放置した後、25℃大気中で20Vの電圧を印加したところ電流密度75.2mA/cm²の電流が素子に流れ、黄緑の明瞭な発光が確認された。この時の輝度は1810cd/m²であった。

【0020】実施例3

実施例1において、放熱層溶媒中に150℃で真空乾燥したゼオライトを混ぜた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。このようにして作製した素子に陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し、25℃飽和水蒸気の雰囲気下で20Vの電圧を印加したところ、電流密度79.8mA/cm²の電流が素子に流れ、黄緑の明瞭な発光が確認された。この時の初期の輝度は1920cd/m²であった。この条件で連続駆動を行ったところ輝度が50%に低下するまでの時間は、300分間であった。

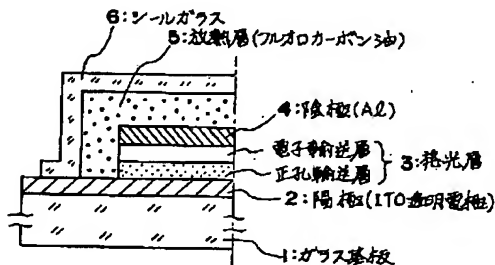
【0021】比較例1

実施例 1 において、放熱層を除いた以外は実施例 1 と同様にして素子を作製した。この素子にリード線を介して直流電源を接続し、25℃大気中で20Vの電圧を印加したところ電流密度75.9mA/cm²の電流が素子に流れ、黄緑の明瞭な発光が確認された。この時の初期の輝度は1980cd/m²であった。この条件で連続駆動を行ったところ輝度が50%に低下するまでの時間は、10分間であった。また、かかる素子を25℃、飽和水蒸気下に10日間放置した後、25℃大気中で20Vの電圧を印加したところ電流密度42.2mA/cm²の電流が素子に流れ、黄緑の明瞭な発光が確認されたがこの時の輝度は510cd/m²であった。

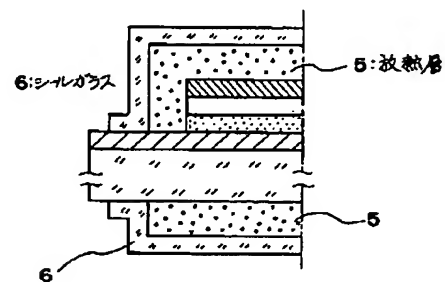
【0022】

【発明の効果】 (1) 請求項 1 に対応する作用効果

【図 1】



【図 2】



請求項 1 の電界発光素子は、放熱層としてフルオロカーボン油を用いたことから、素子の発熱を抑えることができ、高い駆動電圧でも長時間にわたって高輝度の発光が可能となる。

(2) 請求項 2 に対応する作用効果

請求項 2 の電界発光素子は放熱層中に更に吸湿剤を封入したことから、単一層で冷却、吸水の両機能を発揮することができ、冷却層と吸水層を別々設ける場合に比較して、素子の薄型化、製作工程の簡略化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る代表的な電界発光素子の模式断面図である。

【図 2】 本発明に係る他の代表的な電界発光素子の模式断面図である。

フロントページの続き

(72) 発明者 左近 洋太
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72) 発明者 高橋 俊彦
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-114486

(43)Date of publication of application : 07.05.1993

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

(21)Application number : 03-242691

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1991

(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKEHITO
OTA MASABUMI
ONUMA TERUYUKI
SAKON HIROTA
TAKAHASHI TOSHIHIKO

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

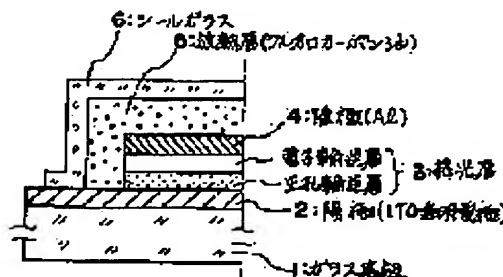
(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the luminous state of high brightness to be kept for a long time by constituting the radiation layer of an electroluminescent element of a fluorocarbon oil sealed layer.

CONSTITUTION: An anode 2 formed with a thin oxide film is provided on a glass substrate 1, and a luminous layer 3 comprising a combination of a hole transport compound and an electron transport compound is formed on the anode 2. In addition, a cathode 4 is formed on the layer 3, using an alloy of Mg, Al or the like.

Also, a radiation layer 5 is provided on the cathode 4, and the outside thereof is covered with a seal glass layer 6. Then, cooling media are sealed inside the layer 6. Fluorocarbon oil is used as a material of the layer 5. This oil has a heat transfer rate two times as large as that of silicone oil, and the rate is improved by approximately five times, when the air is forcibly supplied to the oil.

Also, when a humidity absorption agent such as zeolite and silica gel is sealed in the layer 5, the ingress of moisture from the air can be prevented, and the radiation effect of the layer 5 can be all the more improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office